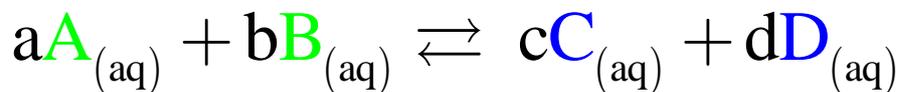


Etat d'équilibre d'un système chimique

I. Quotient de réaction Q_r

A un instant t quelconque, on peut définir le quotient de réaction Q_r pour une réaction en solution aqueuse d'équation :



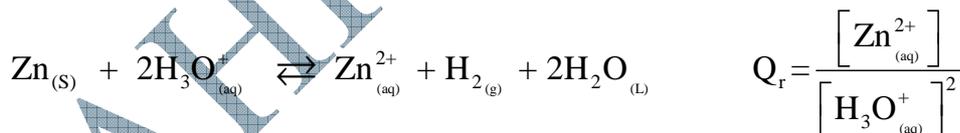
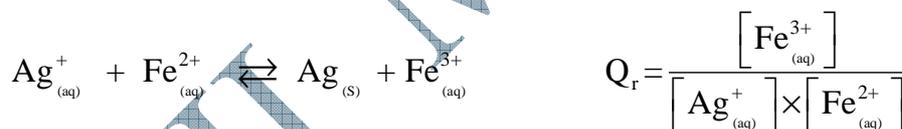
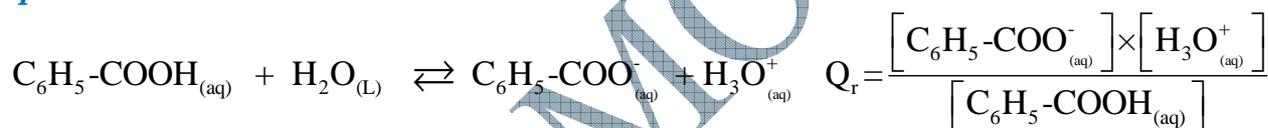
Le quotient de réaction **sera défini** par la relation ci-dessous : Sa valeur s'exprime par un nombre sans unité

$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Par convention :

$$[H_2O_{(L)}] = 1 ; [\text{corps Solide}] = 1 ; [\text{corps Gazeux}] = 1$$

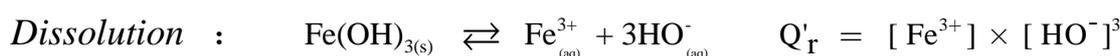
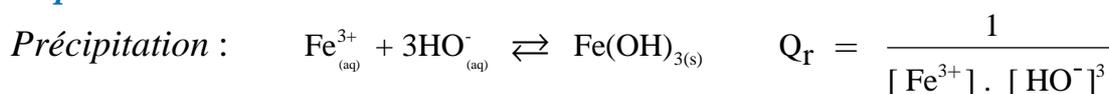
Exemples :



Propriétés du quotient de réaction :

- ✓ Le quotient de réaction Q_r permet de prévoir le sens d'évolution spontanée de ces systèmes hors équilibre
- ✓ Le quotient de réaction dépend de l'avancement de la réaction.
- ✓ L'expression du quotient de réaction dépend du sens de l'écriture de l'équation de la réaction : les quotients de réaction de deux réactions inverses sont inverses l'un de l'autre.

Exemple :



Exercice d'application N°1 :

Donner l'expression pour chaque équation l'expression du quotient de réaction :

- 1) $\text{HCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{HCOOH}_{(\text{aq})} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(\text{aq})}$
- 2) $\text{CH}_3\text{NH}_2_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{L})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$
- 3) $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{L})}$
- 4) $\text{I}_{2(\text{aq})} + \text{Fe}_{(\text{S})} \rightleftharpoons 2\text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$
- 5) $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 5\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 8\text{H}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 5\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{L})}$

2) Le quotient de réaction à l'état d'équilibre :

4-1/ Définition du quotient de réaction à l'état d'équilibre

Le système chimique évolue en général vers un état d'équilibre et que dans cet état la valeur du quotient de réaction Q_r atteint une valeur maximale appelée **quotient de réaction à l'état d'équilibre** on la symbolise par $Q_{r,\text{éq.}}$:

$$Q_{r,\text{éq.}} = \frac{[\text{C}]_{\text{éq.}}^c \times [\text{D}]_{\text{éq.}}^d}{[\text{A}]_{\text{éq.}}^a \times [\text{B}]_{\text{éq.}}^b}$$

4-2/ Détermination du $Q_{r,\text{éq}}$ par mesure de la conductance:

Activité expérimentale :

On immerge la cellule de mesure de la conductance dans un volume V d'acide éthanoïque de concentration $C = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, on trouve la valeur de la conductivité de cette solution à 25°C : $\sigma = 343 \mu\text{S.cm}^{-1}$.

- 1) Déterminer les concentrations molaires effectives des espèces chimiques qui se trouvent dans la solution à l'équilibre.

On donne :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}; \quad \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,09 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

- 2) En déduire la valeur du quotient de la réaction à l'équilibre $Q_{r,\text{éq.}}$.

Exploitation :

- 1) Tableau d'avancement :

équation de la réaction :	Avancement (en mol)	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{L})} \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	$+ \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
Etat initial	$x = 0$	$n_0 = C.V$	0	0
En cours	x	$C.V - x$	x	x
Etat final ou Etat d'équilibre	$x = x_{\text{éq}}$	$C.V - x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$
Etat maximal	$x = x_{\text{max}}$	$C.V - x_{\text{max}}$	x_{max}	x_{max}

Les espèces chimiques qui se trouvent dans la solution sont : H_3O^+ , CH_3COO^- et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

✓ Concentration finale d'acide éthanóïque : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = \frac{CV - x_{\text{eq}}}{V} = C - \frac{x_{\text{eq}}}{V}$

✓ Concentration finale d'ion éthanoate : $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = \frac{x_{\text{eq}}}{V}$

✓ Concentration finale d'ion oxonium : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{x_{\text{eq}}}{V}$

On sait que : $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}$

On a : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}$

Donc : $\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = \frac{343.10^{-6} \times 10^2}{(35 + 4,09).10^{-3}} \cong 8,77.10^{-1} \text{ mol/m}^3 = 8,77.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = 8,77.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}} = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}} = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 5.10^{-2} - 8,77.10^{-4} \cong 4,91.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}} = 4,91.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

2) Quotient de la réaction à l'équilibre

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} \text{ et puisque } [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \text{ donc } Q_{r,\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}$$

$$Q_{r,\text{eq}} = \frac{(8,77.10^{-4})^2}{4,91.10^{-2}} \cong 1,57.10^{-5}$$

II. Constante d'équilibre K:

1) Est-ce que la valeur du quotient de la réaction d'un système dépend de l'état initial ?

Activité expérimentale :

On mesure la conductivité σ des solutions d'acide éthanóïque de concentrations molaires différentes à 25°C, les résultats des mesures sont regroupés dans le tableau suivant :

C(mol.L ⁻¹)	1.0.10 ⁻²	5.0.10 ⁻²	1,0.10 ⁻³
σ (mS.m ⁻¹)	16,2	11,4	4,9

On se basant sur les relations :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})} \quad \text{et} \quad Q_{\text{r,eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}$$

On remplit le tableau suivant :

C(mol.L ⁻¹)	1.0.10 ⁻²	5.0.10 ⁻²	1,0.10 ⁻³
[H ₃ O ⁺] _{eq} (mol.L ⁻¹)	4,14.10 ⁻⁴	3,00.10 ⁻⁴	1,20.10 ⁻⁴
Q _{r,eq}	1,8.10 ⁻⁵	1,8.10 ⁻⁵	1,8.10 ⁻⁵

Conclusion :

A une *température constante*, le quotient de la réaction à l'équilibre $Q_{\text{r,eq}}$ est **indépendant** de l'état initial du system.

2) A l'état d'équilibre

L'équilibre chimique est atteint lorsque le système chimique n'évolue plus. Le quotient de réaction à l'état d'équilibre a une valeur indépendante de l'état initial (*les concentrations initiales*). Elle *dépend* uniquement de la *température*. Cette valeur constante est appelée *constante d'équilibre*, notée K.

$$K = Q_{\text{r,eq}}$$

Exercice d'application N°2 :

Une solution S d'acide éthanoïque CH₃CO₂H de concentration C_A = 2.10⁻² mol.L⁻¹ a un pH = 3,25.

1. Ecrire l'équation de la transformation acidobasique entre l'acide CH₃CO₂H et l'eau et dresser son tableau d'avancement.
2. Calculer le taux d'avancement à l'état final de la transformation.
3. Déterminer, à l'état final, les espèces chimiques présentes dans la solution et calculer leurs concentrations.
4. Calculer K la constante d'équilibre de la réaction.
5. On prépare une solution S' en diluant 10 fois la solution S.
 - 5-1/ Calculer C' la concentration de la solution S'.
 - 5-2/ Calculer pH' de la solution S'.

III. De quels paramètres dépend le taux d'avancement final ?

1) Influence de l'état initial :

On calcule pour différentes valeurs de la concentration initiale le taux d'avancement final :

$C(\text{mol.L}^{-1})$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} (\text{mol.L}^{-1})$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
$\tau(\%)$	1,8	5,6

Le taux d'avancement final d'une réaction dépend de l'état initial du système. en effet le taux d'avancement final et la concentration initiale du réactif limitant sont *inversement proportionnels* :



Exercice d'application N°3 :

- 1- Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide propanoïque $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ et l'eau.
- 2- On mesure la conductivité à 25°C de solutions d'acide propanoïque pour différentes concentrations C de soluté apportée.

Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-après:

Cas	①	②	③
$C(\text{mol. L}^{-1})$	$1,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$\sigma (\mu\text{s.cm}^{-1})$	143	100	43

- 2-1: Déterminer, dans chaque cas, les valeurs des concentrations effectives des ions. En déduire, dans chaque cas la concentration effective de l'acide propanoïque.
- 2-2: Déterminer, dans chaque cas, le quotient de réaction dans l'état d'équilibre.

Conclure.

Données : à 25°C $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{ mS. m}^2.\text{mol}^{-1}$. $\lambda_{\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-} = 3,58 \text{ mS. m}^2.\text{mol}^{-1}$

Rappel :

$$\begin{aligned} \mu\text{S.cm}^{-1} &\xrightarrow{\times 10^{-6}} \text{S.cm}^{-1} \xrightarrow{\times 10^2} \text{S.m}^{-1} \\ \text{mol.m}^{-3} &\xrightarrow{\times 10^{-3}} \text{mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

2) Influence de la constante d'équilibre K :

Activité expérimentale :

On prend deux solutions d'acides qui ont la même concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La constante d'équilibre de la réaction d'acide éthanoïque avec l'eau est $K_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$ et sa conductivité est $\sigma_1 = 153 \mu\text{S.cm}^{-1}$.

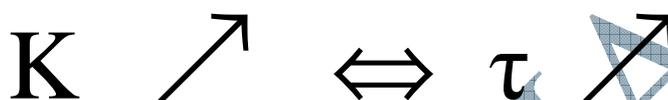
La constante d'équilibre de la réaction d'acide méthanoïque avec l'eau est $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-4}$ et sa conductivité est $\sigma_2 = 510 \mu\text{S.cm}^{-1}$.

On donne : $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,09 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{HCOO}^-} = 5,46 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

On calcule la concentration des ions H_3O^+ et le taux d'avancement pour les 2 solutions et on regroupe les résultats dans le tableau suivant :

Acide	Acide éthanoïque	Acide méthanoïque
$\tau(\%)$	0,018	0,056
K	$1,6.10^{-5}$	$1,6.10^{-4}$

Le taux d'avancement final τ d'une réaction dépend de sa constante d'équilibre K : plus K est grande plus taux d'avancement augmente.



Remarque

- Le taux d'avancement final dépend de la constante d'équilibre de cette réaction et de l'état initial du système.
- Le taux d'avancement de la réaction à l'équilibre dépend de la constante K de la réaction.
- Le taux d'avancement à l'équilibre est d'autant plus élevé, plus proche de 1 que la constante K est plus grande : Par exemple si $K \geq 10^4$, on a $t > 0,99$ la réaction peut alors être considérée comme totale.

Exercice d'application N°4 :

On considère deux solutions S_1 et S_2 de concentration molaire en soluté apporté égale à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. S_1 est une solution d'acide monochloroéthanoïque $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ et S_2 une solution d'acide dichloroéthanoïque $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$. Les conductivités σ_1 et σ_2 des solutions S_1 et S_2 valent respectivement, à 25°C , $0,167 \text{ S.m}^{-1}$ et $0,330 \text{ S.m}^{-1}$.

- Ecrire les équations des réactions entre chaque acide et l'eau.
- Déterminer les concentrations des ions dans ces solutions.
- En déduire le taux d'avancement final de ces réactions.
- Calculer les constantes d'équilibre K_1 et K_2 associées à ces réactions.
- En utilisant les résultats des questions 3 et 4, préciser si le taux d'avancement final dépend de la constante d'équilibre.

Données : à 25°C , conductivités molaires ioniques (en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$) :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \times 10^{-3} ; \quad \lambda_{\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-} = 4,22 \times 10^{-3} ; \quad \lambda_{\text{CHCl}_2\text{CO}_2^-} = 3,83 \times 10^{-3}.$$